

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-35796

(P2001-35796A)

(43)公開日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 21/205

識別記号

F I

H 01 L 21/205

テマコート(参考)

5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-207942

(22)出願日

平成11年7月22日 (1999.7.22)

(71)出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72)発明者 木原 優夫

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線  
株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72)発明者 柴田 真佐知

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線  
株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(74)代理人 100068021

弁理士 綱谷 信雄

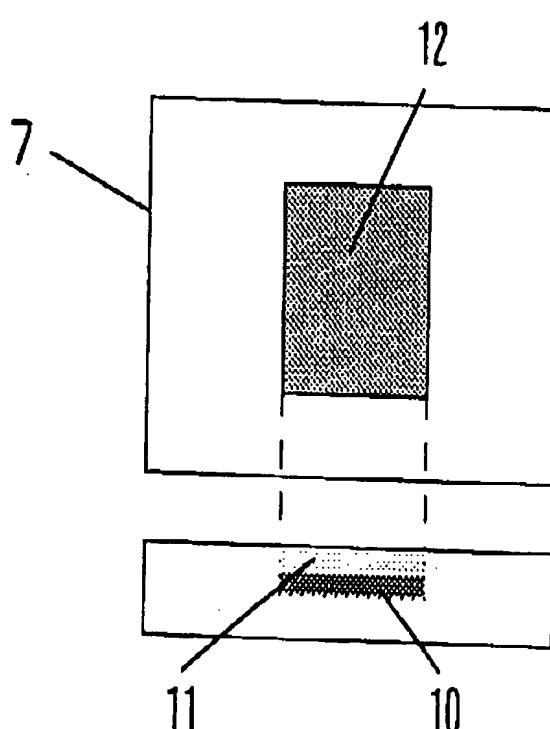
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 p型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体より高キャリア濃度のp型窒化ガリウム系化合物半導体を製造する方法の提供。

【解決手段】 気相成長法によりp型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を水素を吸収する能力を有する金属又は合金の存在下に熱処理して、p型不純物を活性化し、これによって、高キャリア濃度のp型窒化ガリウム系化合物半導体を得る。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法によって、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を形成し、得られたp型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を水素を吸収する能力を有する金属又は合金と共に熱処理することを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を水素を吸収する能力を有する金属又は合金と共に熱処理するに際し、上記p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体の表面に、上記水素を吸収する能力を有する金属又は合金を接触せしめて熱処理することを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の方法において、上記水素を吸収する能力を有する金属又は合金が、ジルコニウム又はチタンであることを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を水素を吸収する能力を有する金属又は合金と共に熱処理するに際し、上記熱処理を水素ガスを含まない雰囲気中で行うことを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を水素を吸収する能力を有する金属又は合金と共に熱処理するに際し、上記熱処理を真空中で行うことを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項6】 請求項1に記載の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を水素を吸収する能力を有する金属又は合金と共に熱処理するに際し、上記熱処理を400°C～800°Cで行うことを特徴とするp型不純物化合物半導体の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、p型化合物半導体の製造方法に関する。本発明は、紫外線、青色発光ダイオード及びレーザダイオード等の発光デバイス用、又は、p型層を有する窒化ガリウム系電子デバイス用のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法に関する、さらに詳しくは、気相成長法によってp型不純物をドープして形成した窒化ガリウム系化合物半導体層を、高キャリア濃度のp型層とする方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】窒化ガリウム(GaN)系化合物半導体を用いた紫外線、青色発光素子の研究が広く行なわれている。この種の窒化ガリウム(GaN)系半導体層を形成・積層する方法としては、有機金属気相成長法(以下、MOCVD法という。)及び分子線エピタキシー法

(以下、MBE法という。)等の気相成長法がよく知られている。

【0003】以下に、かかる気相成長法の例としてMOCVD法について簡単に説明し、技術的背景を明らかにする。即ち、かかる方法においては、III族有機金属化合物及びV族原料ガス等(例えば、トリメチルガリウム(TMG)、トリメチルアルミニウム(TMA)、アンモニア等)を加熱保持した基板(例えば、サファイア、SiC等)上に供給し、この基板上に窒化ガリウム系化合物半導体が成長せしめられる。又、必要に応じて、この際に他の不純物ガスを供給することによって、n型、i型、p型の伝導性を持たせる如くにすることが出来る。かかる不純物としては、n型不純物としてSiがよく知られており、p型不純物としてはZn、Mgがよく用いられる。しかしながら、p型不純物をドーピングして結晶成長を行つただけでは、高キャリア濃度のp型窒化ガリウム系化合物半導体を得ることは出来ず、抵抗率が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗な半絶縁材料、即ちi型材料を得ることになつてしまつ。

【0004】かかる高抵抗のi型体を低抵抗化してp型に近付けようとする試みが、従来において行なわれた。

【0005】特開平2-257679号公報においては、p型不純物としてMgをドープした高抵抗のi型窒化ガリウム系化合物半導体を最上層に形成し、この最上層のMgドープした窒化ガリウム系化合物半導体表面に、加速電圧6kV～30kVの電子線を照射し、これによって表面から約 $0.5 \mu \text{m}$ の層を低抵抗化する方法が記載されている。しかしながら、かかる方法では、電子線が侵入する極く表面の部分のみが低抵抗化するに止り、又、電子線を走査させてウェハー全体を照射しなければならないために、現実的には面内均一に低抵抗化することは出来なかつた。

【0006】さらに特開平5-183189号公報においては、同様にしてp型不純物をドープした化合物半導体を熱処理し、これによって結晶中の水素原子とp型不純物の結合を切り離して、面内で均一にp型不純物を活性化する方法が記載されている。しかしながら、かかる方法では、実用上の十分なキャリア濃度の化合物半導体を得ることが出来なかつた。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上の説明から理解される如く、従来技術によって得られたp型窒化ガリウム系化合物半導体は、これと金属を接触させてオーム接続コンタクトを形成するにはそのキャリア濃度が、不充分であった。

【0008】本発明の目的は、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を処理して、低抵抗で高キャリア濃度のp型窒化ガリウム系化合物半導体を製造することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法は、気相成長法によってp型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を形成し、これを400°C以上の温度で熱処理するに際して、水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金の存在下に熱処理することを基本とする。

【0010】本発明に用いられる水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金としては、Ti、Zr、Ni等の單体金属及びこれ等の合金が知られているが、どの金属あるいは(及び)合金を用いてもよい。

【0011】本発明の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体の熱処理に際する雰囲気としては、水素ガスを含まない雰囲気、又は真空中とするのが好ましい。かかる水素ガスを含まない雰囲気等とすることが好ましいのは、p型不純物の活性化を脱水素によって行うためであり、水素(H<sub>2</sub>)及び水素化合物(H<sub>2</sub>O、アンモニア等)を含む雰囲気中で熱処理することは好ましくない。

【0012】同様に、熱処理に際して、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体と水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金と共に熱処理されるが、この場合に両者が接触するか否かについては、その有無を問わないが、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体と水素を吸蔵する金属又は合金を接触せしめて熱処理することが、より高キャリア濃度のp型窒化ガリウム結晶を得ることが出来る点で好ましい。又、熱処理に際して、熱処理温度は800°C以下とするのが好ましく、その理由としては、窒化ガリウム結晶の昇華・分解を防ぐためである。

【0013】本発明の方法における水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金は、単なる熱処理に比して、p型不純物の活性化を促進し、より高い活性化率をもたらす。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、添付の図面を参照しつつ本発明の実施の形態例について説明する。

【0015】図1は、本発明の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体を熱処理するために用いられるアニーリング装置の概略図である。

【0016】図2は、本発明の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物及び水素吸蔵能力を有する金属又は合金を、互いに接触させることなく、左右に並べて熱処理するためのアニーリング装置の試料台の1例を示す概略説明図であって、上側の図は、該試料台を上方より見た状態を示し、又、下側の図は、該試料台の断面の概略を示す。

【0017】図3は、本発明の方法において、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体及び水素吸蔵能力を有する金属又は合金を、重ねることによって互いに接触させて熱処理するための、アニーリング装置の

試料台の他の1例を示す概略説明図であって、上側の図は、該試料台を上方より見た状態を示し、又、下側の図は、該試料台の断面の概略を示す。

【0018】図1に示される如く、アニーリング装置は、石英管1、これに設けられた試料搬送棒入口2及び排気口(真空ポンプに接続される)、上記石英管1を加熱するヒータ5、上記試料搬送棒入口2から挿入された試料搬送棒3、上記試料搬送棒3に取付けられた試料台4を具備する。上記試料台4は、p型不純物をドープされた窒化ガリウム系化合物半導体及び水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金を保持して熱処理するための物であって、図2又は図3によって、その細部が示される。

【0019】図2に示される試料台4においては、試料台4は、窒化ガリウム系化合物半導体を保持するためのGaN系化合物半導体用の溝8及びこれと独立した、水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金を保持するための水素吸蔵合金用の溝9を設けられていて、熱処理に際して上記GaN系化合物半導体用の溝8には、p型不純物がドープされたGaN系化合物半導体10が保持され、又、上記水素吸蔵合金用の溝9には、水素吸蔵合金(水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金)11が保持される。

【0020】図3に示される試料台4においては、試料台4は、GaN系化合物半導体10及び水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金(水素吸蔵合金)11を重ねて、互いに接触して保持するための試料用の溝12を設けられていて、熱処理に際して上記試料用の溝12には、p型不純物がドープされたGaN系化合物半導体10及び水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金(水素吸蔵合金)11が重ねられて接触した状態で保持される。

【0021】本発明の方法に用いられる水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金については、以下の実施例においてはZrの場合が示され、Zr以外の例としてTi及びNiを上に例示したが、その他の例としては、Mg、La、U、Pd、V等の単体金属、LaNi<sub>5</sub>、FeTi、Mg<sub>2</sub>Ni、Mg<sub>2</sub>Cu、TiCo、ZrMn<sub>2</sub>、LaCo<sub>5</sub>、CaNi<sub>5</sub>、MnNi<sub>5</sub>、Ti<sub>2</sub>Mn等の合金が挙げられる。

【0022】

【実施例】(p型不純物をドーピングした窒化ガリウム膜の形成)最初に、MOCVD法によって、Ga源としてトリメチルガリウム(TM<sub>3</sub>G)、Mg源としてビス(クロペンタジエニルマグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)、N源としてアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用い、これ等をそれぞれサファイア基板上に供給し、p型不純物がドーピングされた窒化ガリウム(GaN、以下GaNと記す)膜を形成した。

【0023】以下の実施例及び比較例において、上に得

られたp型不純物がドーピングされたGaNを、用意されたヒーターによって加熱出来る如くにされた石英管(図1参照)中の試料台上で、水素を吸蔵する能力を有する金属としてジルコニウム(Zr)と接触せしめて熱処理する方法(図3参照)、同様に試料台上にp型不純物をドーピングされたGaN及びジルコニウムを接触せしめることなく並べて熱処理する方法(図2参照)及び同様に試料台上にp型不純物をドーピングされたGaNのみをのせて熱処理する方法(比較例)によるp型GaN系半導体の製造方法及びその結果について説明する。

【0024】(比較例)上記の装置を用いて、上に得られたp型不純物をドープされたGaNからのウェハから切出された試料(以下の実施例1-3に用いた試料も同一のp型不純物をドープされたGaNウェハから切出したものを使用した)を、水素を吸蔵する能力を有する金属又は合金を用いることなく、熱処理温度700℃、真空度100Paの条件で熱処理した。その結果、キャリア濃度 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のp型GaNを得た。

【0025】(実施例1の1)比較例と同様の装置を用いて、上記と同一のp型不純物をドープされたGaNのウェハから切出された試料と、水素を吸蔵する能力を有する金属としてジルコニウム(Zr、以下Zrと記す)を用い、図2に示される如く、試料台上に上記GaN試料及びZrが接触することなく横に並べた状態で、比較例と同様の条件で熱処理した。その結果、キャリア濃度 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のp型GaNを得た。

【0026】(実施例1の2)比較例と同様の装置を用いて、上記と同一のp型不純物をドープされたGaNのウェハから切出された試料と、水素を吸蔵する能力を有する金属としてZrを用い、図3に示される如く、試料台上に上記GaN試料を置き、その上に上記Zrをのせて互いに接触させた状態で、比較例と同様の条件で熱処理した。その結果、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のp型GaNを得た。

【0027】但し、上記の如くGaNとZrを接触させて熱処理した場合には、ZrがGaN表面に付着しているために、熱処理後にGaNの表面処理が必要である。かかる表面処理方法としては、王水洗浄を用いた。これによって、Zrは表面から除去される。

【0028】実施例1及び比較例の結果から、GaNの熱処理に際して、GaN及び水素を吸蔵する能力を有するZrの如き金属を接触させることによって、GaN結晶内に存在するp型不純物の活性化が促進され、又、より高いキャリア濃度を実現出来ることが明らかとなつた。

【0029】(実施例2)比較例と同様の装置を用い、上記の如きGaN試料及びZrを、図3に示される如く、試料台上に上記GaN試料をのせて互いに接触せしめることなく、100Paの真空中で熱処理して、100Paの真空中におけるp型キャリア濃度の熱

処理温度依存性を調べた。その結果は、図4に示される。

【0030】図4に示される如く、400℃以上で熱処理を行うことによって、p型の不純物が活性化されることが明らかである。さらに、熱処理温度が高い方が、p型キャリア濃度がより高くなることも明らかである。

【0031】しかしながら、熱処理温度が400℃未満の場合及び700℃以上の場合については、測定が出来なかった。その理由としては、400℃未満の温度では、p型のキャリアが発生しないためと考えられ、又、700℃以上の温度では、GaNの分解及び昇華等が起きて、結晶表面状態が悪化し、これによってオーミック電極の形成が出来なかつたためと考えられる。この様な理由は、熱処理後のGaN表面に、金属Gaと思われる金属光沢が観察されたことから推測される。

【0032】(実施例3)比較例と同様の装置を用い、上記の如きGaN試料及びZrを図3に示される如く、試料台上に上記GaN試料をのせて互いに接触せしめることなく、雰囲気ガスとしてN<sub>2</sub>を用い、熱処理温度を700℃として、圧力10Paから100Paの範囲において、p型キャリア濃度の圧力依存性を調べた。その結果は、図5に示す。

【0033】図5に示される如く、圧力が低い方が、キャリア濃度が高いことが判る。これは、圧力が高いほど、Zrが雰囲気ガスを吸蔵してしまうので、水素を吸蔵する能力が低下するためであると考えられる。しかしながら、10Paにおいて熱処理を行った場合については、測定が出来なかつた。これは、GaNの表面状態の悪化によって、オーミック電極の形成が出来なかつたためである。

【0034】以上の如く、実施例1の様に熱処理温度を700℃、真空度を100Paとする熱処理条件は、実施例2及び3によって導かれる好適な熱処理条件と整合している。

【0035】又、実施例2の結果から、熱処理温度が700℃を超えると、GaNの昇華・分解が観察されたが、これは、熱処理を真空中で行った結果であつて、アルゴンあるいは窒素ガス雰囲気の大気圧下で熱処理した場合において、800℃の熱処理温度まで、GaNの昇華・分解は観察されなかつた。

【0036】なお、実施例1～3においては、真空中で熱処理を行つたが、上記の如く、真空中の熱処理は、加圧下の熱処理に比して、GaNの分解・昇華が起り易い。この点での危険性を回避するためには、加圧下で熱処理することが適しているものと考えられるが、水素を吸蔵金属の効果は損なわれることもあるので、バランスを勘案する必要が有る。

【0037】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、p型不純物をドープした窒化ガリウム系化合物半導体から、高キ

キャリア濃度のp型窒化ガリウム系化合物半導体を形成することができる。これによって、p型窒化ガリウム系のオーミックコンタクトの形成が容易となり、p型窒化ガリウム系化合物半導体を含むデバイスに対する広い範囲の応用が可能となる。

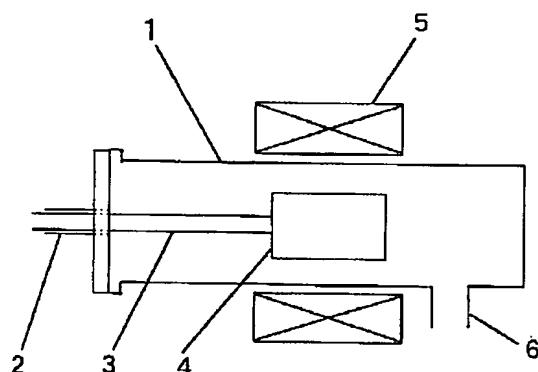
【図面の簡単な説明】

- 【図1】アニーリング装置の概略説明図である。
- 【図2】試料台の一例の説明図である。
- 【図3】試料台の他の一例の説明図である。
- 【図4】キャリア濃度の熱処理温度依存性関係図である。
- 【図5】キャリア濃度の熱処理時の雰囲気圧力依存性関係図である。

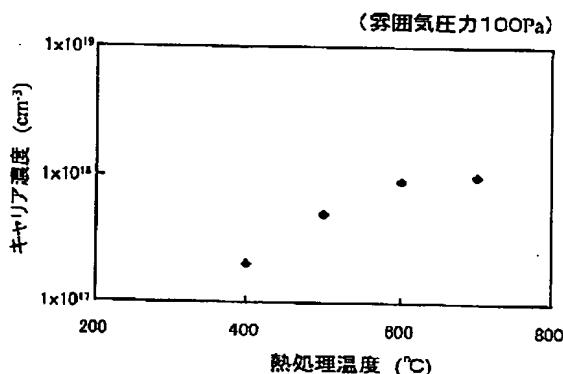
【符号の説明】

- 1 石英管
- 2 試料搬送棒入口
- 3 試料搬送棒
- 4 試料台
- 5 試料加熱用ヒーター
- 6 排気口(真空ポンプへ)
- 7 試料台(グラファイト等)
- 8 GaN系化合物半導体用の溝
- 9 水素吸蔵合金用の溝
- 10 GaN系化合物半導体
- 11 水素吸蔵合金
- 12 試料用の溝

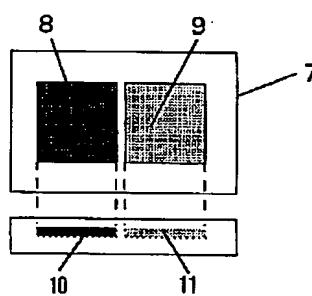
【図1】



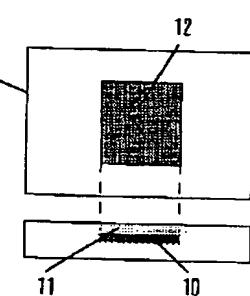
【図4】



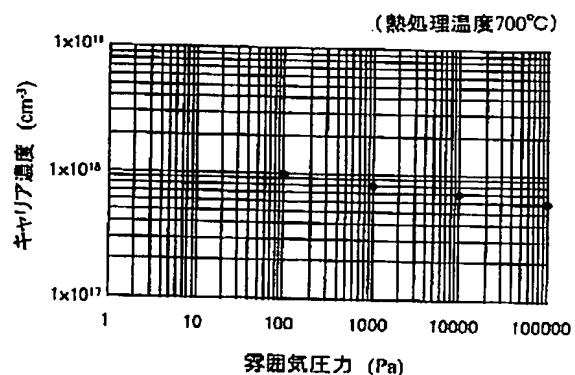
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 古屋 貴士

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線  
株式会社アドバンスリサーチセンター内

Fターム(参考) 5F045 AA04 AB14 AC07 AC12 AD11  
AE19 BB16 CA10 CA12 DA66  
EM02 EM08 EM09 HA16 HA23